



Bioremediation of hydraulic fracturing sludge

Biorremediación de lodos de fractura hidráulica

Aracely Maldonado-Torres², Carmen Sánchez³, Eduardo Osorio-Hernández¹, José Alberto López-Santillán¹, Benigno Estrada-Drouaillet^{1*}.

¹ Posgrado e Investigación. Facultad de Ingeniería y Ciencias. Universidad Autónoma de Tamaulipas. Centro Universitario Victoria, C.P. 87000, Cd. Victoria, Tamaulipas, México.

² Doctorado en Ciencias Sistemas Agropecuarios y Medio Ambiente. Facultad de Ingeniería y Ciencias. Universidad Autónoma de Tamaulipas. Centro Universitario Victoria, C.P. 87000, Cd. Victoria, Tamaulipas, México.

³ Centro de Investigaciones en Ciencias Biológicas. Universidad Autónoma de Tlaxcala. Km 10.5 carretera San Martín Texmelucan - Tlaxcala, Ixtacuixtla de Mariano Matamoros, C.P. 90120, Villa Mariano Matamoros, Tlaxcala, México.

*benestrada@uat.edu.mx

<https://doi.org/10.29267/mxjb.2016.1.2.29>

ABSTRACT

Hydraulic fracturing is an unconventional technique that has been used since the early nineties for the extraction of hydrocarbons, such as natural gas, located in sedimentary deposits of shale rocks or shales, for which it isn't possible the extraction by conventional methods. However, although the hydraulic fracturing allows the use of these resources, has created controversy about the use of this technique, mainly because of the waste generated during the process. Such is the case of the residual sludge obtained in the backflow produced by hydraulic fracturing; in which hydrocarbons, potentially toxic elements and isotopes gamma have been founds, which are harmful to the environment and human health. For this reason it is necessary to find remediation techniques that mitigate these effects. In this article the main techniques of bioremediation are discussed as alternatives to treat the sludge generated during the process of hydraulic fracturing

Keywords: bioremediation, natural gas, sludge.

RESUMEN

La fractura hidráulica es una técnica no convencional que se ha utilizado desde inicios de los años noventa para la extracción de hidrocarburos, como el gas natural, localizados en depósitos sedimentarios de rocas lutita o esquistos, para los cuales no es posible la extracción mediante métodos convencionales. Sin embargo, aunque la fractura hidráulica permite el aprovechamiento de estos recursos, se ha creado una polémica en relación con el uso de esta técnica, debido principalmente a los residuos que genera durante el proceso. Tal es el caso de los lodos residuales que se obtienen del flujo de retorno producto de la fractura hidráulica; en los cuales se han encontrado hidrocarburos, elementos potencialmente tóxicos e isotopos gamma, los cuales son nocivos para el ambiente y la

salud humana. Por tal motivo es necesario encontrar técnicas de remediación que atenúen estos efectos. En este artículo se abordan las principales técnicas de biorremediación como alternativas para tratar los lodos generados durante el proceso de fractura hidráulica. Palabras clave: biorremediación, gas natural, lodos.

1. INTRODUCCIÓN

El gas natural es una mezcla de hidrocarburos simples conformada principalmente por alcanos de bajo peso molecular, de los cuales alrededor del 95% está constituido por metano y en orden decreciente por otros alcanos, cuanto más compleja su estructura menor es su concentración (Hart, 2013), por su origen contiene también impurezas como nitrógeno, dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno, vapor de agua y radón (Secretaría de Energía, 2014). De forma natural este hidrocarburo puede encontrarse asociado con el petróleo o en forma de gas no asociado en formaciones geológicas conocidas como lutitas, shale, pizarra o esquisto por lo que comercialmente también se le conoce con estos nombres. Las formaciones tipo shale son impermeables, altamente porosas y se encuentran a profundidades de más de 2 km bajo la superficie terrestre (Bjørlykke, 2010; Hart, 2013; Ma *et al.*, 2013, Wei *et al.*, 2013; Wang *et al.*, 2015), por lo que es necesario recurrir a técnicas no convencionales como la fractura hidráulica y la perforación horizontal para explotarlas (Wheeler *et al.*, 2015; Wang *et al.*, 2015; Chen *et al.*, 2015); sin embargo, al ser una fuente abundante y eficiente de energía es considerado como una fuente alterna de energía para el futuro (Chen *et al.*, 2012; Ryzhov *et al.*, 2012). La fractura hidráulica ha incrementado la capacidad de extracción del gas shale por lo que se le considera clave tecnológica para su desarrollo (Zhang *et al.*, 2016; Wang *et al.*, 2015; Chen *et al.*, 2015), al grado de generar una producción de alrededor de $206,685 \times 10^{12} \text{ m}^3$ anuales a nivel mundial (Fig. 1).

Esta técnica consiste en inyectar a altas presiones una mezcla de fluidos (agua, arena y compuestos químicos, apuntalantes o aditivos (Tabla 1), que tienen la finalidad de fracturar las vetas de gas natural, mantenerlas abiertas y de esta forma provocar la salida del recurso hacia la superficie donde se almacena en pozos excavados previamente (Bjørlykke, 2010; Hart, 2013; Moreu, 2013; Zhang *et al.*, 2016; Wheeler *et al.*, 2015), de este proceso también se obtienen aguas de reflujó y lodos residuales que contienen niveles altos de sólidos totales disueltos, compuestos tóxicos de origen natural como materiales radiactivos disueltos procedentes de las formaciones de lutitas (Zhang *et al.*, 2016; EPA, 2015; Fair, 2014). Se estima que por cada pozo excavado mediante fractura hidráulica se generan entre 499 y 1078 m^3 de lodos residuales (IEA, 2012; Jiang *et al.*, 2014). Estos lodos junto con los fluidos de retorno se almacenan en embalses superficiales de 100 x 100 m de superficie (IEA, 2012) (Fig. 2), que corren el riesgo de dañarse con el tiempo y provocar desgarres por los que se vierte su contenido al suelo de los alrededores ocasionando la contaminación del mismo y en consecuencia afectaciones a su estructura y fertilidad que se traducen en la reducción de su capacidad para soportar el crecimiento de las plantas y microbiota (Adams *et al.*, 2008; Fair, 2014; Adams *et al.*, 2014; Moubasher *et al.*, 2015). Además, estos lodos contienen elementos altamente tóxicos y recalcitrantes que pueden integrarse a la cadena trófica donde se acumulan y biomagnifican provocando efectos adversos a la salud humana (Adams *et al.*, 2015; Zhang *et al.*, 2016; EPA, 2015).

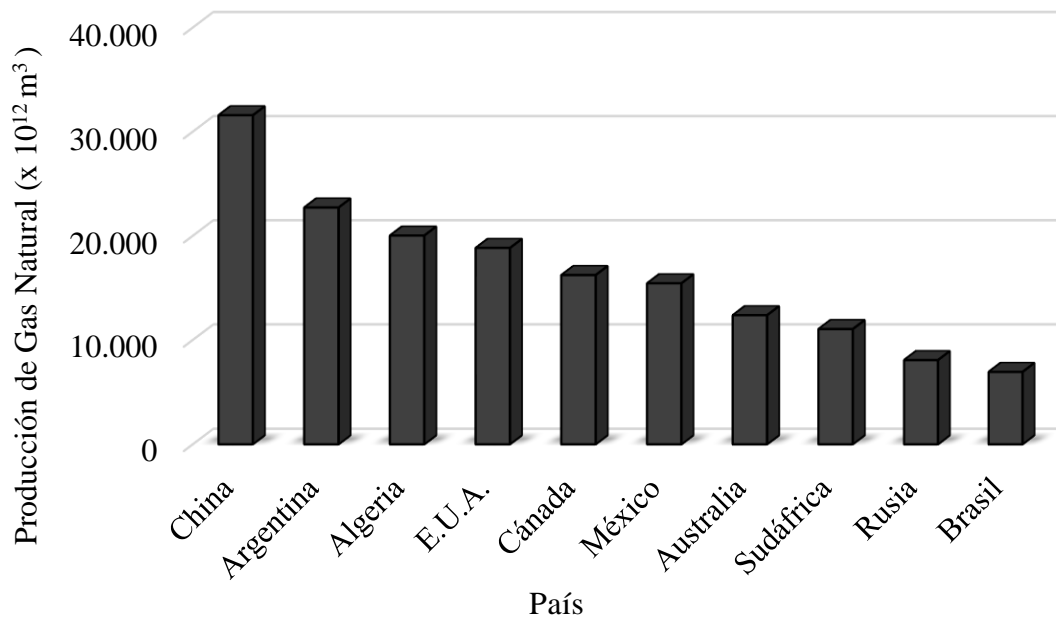


Fig. 1. Principales 10 países con recursos no probados de gas natural de lutitas técnicamente recuperables

Fuente: Elaboración propia basado en los datos publicados por <https://www.eia.gov/analysis/studies/worldshalegas/>

Tabla 1. Constituyentes típicos de los fluidos de fractura hidráulica, composición volumétrica, propósito y ejemplos con número CAS (Chemical Abstract Service).

Constituyente	Volumen (%)	Propósito	Nombre químico	CAS
Agua y arena	99.50	Granos de arena apuntalantes que mantienen abiertas las microfracturas		007647-01-0
Ácido	0.123	Ayuda a disolver los minerales e inicia las grietas en la roca	Ácido clorhídrico	007647-01-0
Reductor de fricción	0.088	Se adhiere al agua para minimizar la fricción entre el fluido y la tubería. Fluido portador de poliacrilamida reductor de fricción	Poliacrilamida	009003-05-8
			Destilado de petróleo	064741-85-1
			Destilado ligero de petróleo tratado con H ₂	064742-47-8
			Metanol	000067-56-1
			Etilenglicol	000107-21-1

Constituyente	Volumen (%)	Propósito	Nombre químico	CAS
Surfactante	0.085	Aumenta la viscosidad del fluido de fracturación, estabilizador y fluido portador para el invierno para los ingredientes activos de los tensoactivos	Laurilsulfato	000151-21-3
			Etanol	000064-17-5
			Naftalina	000091-20-3
			Metanol	000067-56-1
			Alcohol isopropílico	000067-63-0
			2-butoxietanol	000111-76-2
Sal	0.06	Crea un fluido portador de salmuera		
Inhibidor de escala	0.043	Previene las incrustaciones de cal en las tuberías	Copolímero de acrilamida y acrilato de sodio	025987-30-8
			Policarboxilato de sodio	NA
			Sal de ácido fosfórico	NA
Agente de ajuste - pH	0.011	Mantiene la eficacia de aditivos químicos y otros componentes como agentes de reticulación ajustando el pH de fluido	Hidróxido de sodio	001310-73-2
			Hidróxido de potasio	001310-58-3
			Ácido acético	000064-19-7
			Carbonato de sodio	000497-19-8
			Carbonato de potasio	000584-08-7
Control de hierro	0.004	Evita la precipitación de óxidos de metales	Ácido cítrico	000077-92-9
			Ácido acético	000064-19-7
			Ácido tioglicólico	000068-11-1
			Eritorbato de sodio	006381-77-7
Inhibidor de corrosión	0.002	Prevenir la corrosión de tuberías, estabilizador y / o agente de acondicionamiento para el invierno	Isopropanol	000067-63-0
			Metanol	000067-56-1
			Ácido fórmico	000064-18-6
			Acetaldehído	000075-07-0
Biocida	0.001	Elimina o minimiza el crecimiento de bacterias tóxicas en el agua que produce subproductos corrosivos	Glutaraldehído	000111-30-8
			Cloruro de amonio cuaternario	012125-02-9
			Tetra sulfato de hidroximetil-fosfonio	055566-30-8
Fracturador		Permite una rotura retardada abajo del gel	Persulfato de amonio	007727-54-0
			Cloruro de sodio	007647-14-5
			Peróxido de magnesio	014452-57-4
			Óxido de magnesio	001309-48-1
			Cloruro de calcio	010043-52-4
Estabilizador de arcilla		Previene el paso de las arcillas de la hinchazón o su paso	Cloruro de colina	000067-48-1
			Tetrametilo de cloruro de amonio	000075-57-0
			Cloruro de sodio	007647-14-5
Reticulante	0.083	Mantiene la viscosidad del fluido a medida que aumenta la temperatura, fluido portador de borato o reticulador de circonato	Destilado de petróleo	064741-85-1
			Tratada del destilado de petróleo ligero con H ₂	064742-47-8
			Metaborato de potasio	013709-94-9
			Circonato de trietanolamina	101033-44-7
			Tetraborato de sodio	001303-96-4
			Ácido bórico	001333-73-9
			Complejo de zirconio	113184-20-6
			Sales de borato	NA
Etilenglicol	000107-21-1			

Constituyente	Volumen (%)	Propósito	Nombre químico	CAS
No - emulsionante		Previene la formación de emulsiones en el fluido de fractura	Metanol	000067-56-1
			Laurilsulfato	000151-21-3
			Isopropanol	000067-63-0
			Etilenglicol	000107-21-1
Agente gelificante		Espesa el agua con el fin de suspender la arena, fluido portador para geles líquidos de goma guar	Goma de guar	009000-30-0
			Destilado de petróleo	064741-85-1
			Destilado de petróleo ligero tratado con H ₂	064742-47-8
			Metanol	000067-56-1
			Mezcla de polisacáridos	068130-15-4
			Etilenglicol	000107-21-1

Fuente: <http://fracfocus.org/chemical-use/what-chemicals-are-used> y Gregory *et al.*, 2011

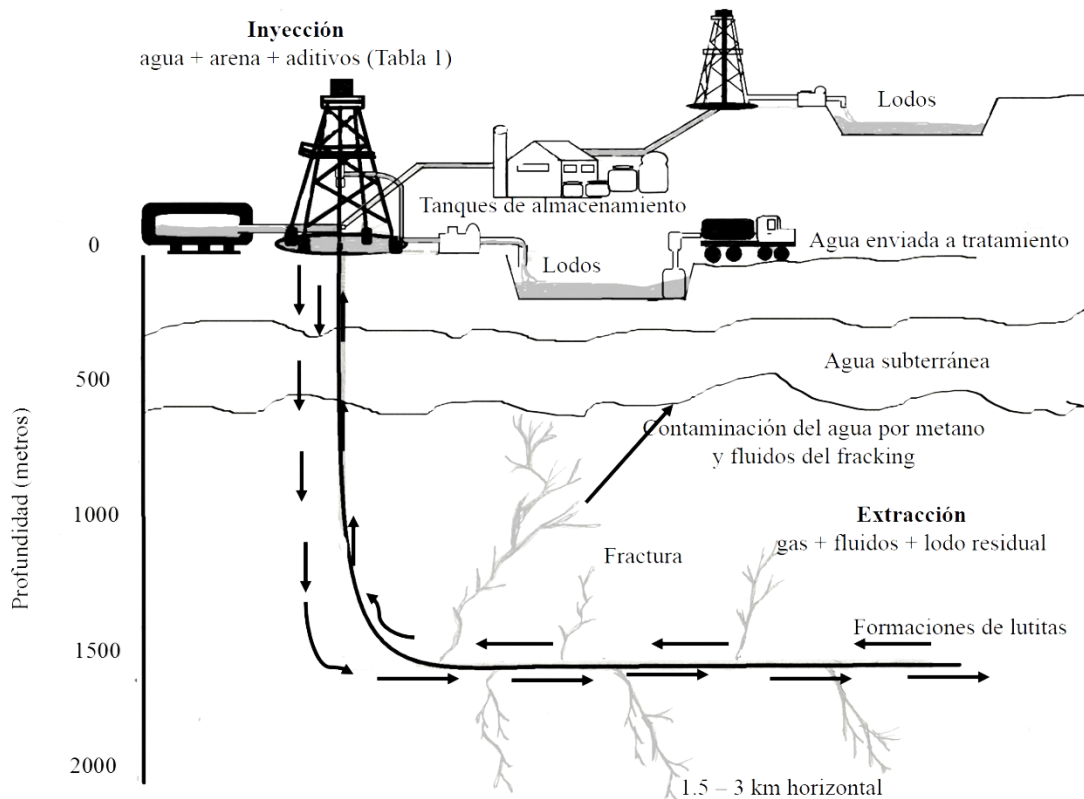


Fig. 2. Proceso de fractura hidráulica y generación de lodos residuales.

2. LODOS RESIDUALES

Los lodos residuales generados durante las actividades petroleras como la extracción de gas natural son catalogados a nivel mundial como residuos peligrosos (SEMARNAT, 2006; Ning *et al.*, 2009; EPA, 2015), debido a que contienen entre otros contaminantes sales, metales, hidrocarburos y radionúclidos (Fair, 2014; Zhang *et al.*, 2016). Se estima que por cada pozo explotado por fractura hidráulica se obtienen $1.41 \times 10^8 \text{ m}^3$ de gas natural y para la fracturación se emplean $15 \times 10^3 \text{ m}^3$ de agua, de los cuales se recuperan aproximadamente $9,495 \text{ m}^3$, generándose en el proceso entre 499 y 1078 m^3 de lodo residual por pozo excavado (IEA, 2012; Jiang *et al.*, 2014); si éstos lodos no reciben un tratamiento adecuado y disposición pueden afectar tanto al ambiente como a la salud humana (EPA, 2015). La generación estimada de estos residuos para las cuencas localizadas en México con base a las reservas no probadas de gas natural se puede apreciar en la Tabla 2.

Tabla 2. Generación estimada de lodo residual para México con base en las reservas estimadas de gas natural técnicamente recuperable por fractura hidráulica.

Cuenca	Reservas estimadas de gas natural técnicamente recuperable (m^3)	Rango de generación de lodo residual estimado (m^3)
Burgos	1.11×10^{13}	3.94×10^7 - 7.89×10^7
Sabinas	3.51×10^{12}	1.24×10^7 - 2.49×10^7
Tampico	6.51×10^{11}	2.31×10^6 - 4.62×10^6
Tuxpan	5.66×10^{10}	2.01×10^5 - 4.01×10^5
Veracruz	8.49×10^{10}	3.01×10^5 - 6.02×10^5
Total	1.54×10^{13}	5.47×10^7 - 1.09×10^8

Fuente: Elaboración propia a partir de IEA, 2014; IEA, 2013 y Jiang *et al.*, 2014).

2.1. Composición de los lodos residuales

Dependiendo de la actividad que origina a los lodos residuales están compuestos por una amplia variedad de sustancias; en lodos provenientes del procesamiento de gas natural se han encontrado hidrocarburos que alcanzan concentraciones de hasta $334,766 \text{ mg kg}^{-1}$, además de compuestos de entre 6 y 73 átomos de carbono en su estructura, cromo, zinc, fierro, plomo, vanadio, cadmio, níquel, cobre, magnesio, fósforo y potasio (Castorena-Cortés *et al.*, 2009).

En lodos de perforación se han detectado sulfuros, arsénico, bario, berilio, cobalto, cromo, molibdeno, níquel, plomo, selenio, vanadio, zinc, además de compuestos BTEX que corresponden a benceno, etilbenceno, metil-butileter, tolueno y xileno, compuestos orgánicos volátiles como freon-11, acetona, 2-butanona, benceno, tolueno, 1,1,1,2-tetracloroetano, etilbenceno, m&p-xileno, o-xileno, isopropilbenceno, 1,3,5-

trimetilbenceno, 1,2,4-trimetilbenceno, sec-butilbenceno, naftaleno y compuestos orgánicos semivolátiles en particular, si-n-octilftalato, naftaleno, fluoreno, fenantreno y 2-metil naftaleno (Zagrean, 2002).

Los lodos procedentes del proceso de fractura hidráulica reflejan las características de la formación de donde fueron drenados y la composición de los fluidos utilizados (Tabla 1), se componen de sólidos disueltos precipitados del agua de proceso y que contienen por lo general aceites, material suelto con compuestos de sílica y grandes cantidades de bario, pues un aditivo común es la barita que se emplea como agente de ponderación para mejorar la viscosidad del fluido y su capacidad para contrarrestar la presión de formación y para flotar material de suelo a la superficie, además la perforación convencional genera anualmente $141.5 \times 10^3 \text{ m}^3$ de lodos considerados TENORM (Technologically Enhanced Naturally Occurring Radioactive Material) en los cuales se puede encontrar Ra-226 en concentraciones promedio de 75 Picocuries por gramo (pCi g^{-1}) y Pb-210 que puede llegar a concentraciones de $27 \times 10^3 \text{ pCi g}^{-1}$ (EPA, 2015).

3. PROCESOS DE BIORREMEDIACIÓN EMPLEADOS EN LODOS RESIDUALES DE FRACTURA HIDRAÚLICA

La biorremediación es una de las técnicas más usadas para recuperar sustratos contaminados consiste en utilizar organismos capaces de vivir en sitios que contienen compuestos tóxicos, por ejemplo, en el caso de hidrocarburos estos pueden ser utilizados como fuente de carbono (Bewley *et al.*, 2001; Bundy *et al.*, 2002; Castorena-Cortés *et al.*, 2009; Adams *et al.*, 2015; Gonçalves *et al.*, 2015), o degradarse a productos inocuos mediante el metabolismo microbiano (USEPA; 2012; Adams *et al.*, 2015); esta técnica es ampliamente utilizada por su simplicidad, aplicabilidad en áreas extensas y la naturaleza completamente destructiva respecto a los residuos tratados. Estudios previos demuestran que puede ser una tecnología económica, eficiente y limpia para tratar lodos y sedimentos que contienen hidrocarburos biodegradables (Mrayyan & Battikhi, 2005), además los métodos empleados en la biorremediación de suelos pueden ser adaptados para la remediación de lodos generados durante el proceso de fractura hidráulica (Castorena-Cortés *et al.*, 2009). Los métodos más comunes en la biorremediación son la atenuación natural, bioestimulación, bioventeo, bioaumentación, biolabranza, composteo y fitorremediación (Devi *et al.*, 2011). Es importante tener en cuenta que los parámetros que definen la eficiencia de estas técnicas son la temperatura, pH, nutrientes y disponibilidad de oxígeno, rangos de carbono-nitrógeno y carbono-fósforo, humedad, cantidad y estructura del contaminante (Semple *et al.*, 2001; Bewley *et al.*, 2001; Bundy *et al.*, 2002; Castorena-Cortés *et al.*, 2009) y se considera que las bacterias son microorganismos esenciales para el proceso de biorremediación (Castorena-Cortés *et al.*, 2009).

3.1. Bioestimulación

Las comunidades microbianas que han sido expuestas a hidrocarburos exhiben enriquecimiento selectivo y cambios genéticos que les permiten responder de forma eficiente a los derrames de estas sustancias con rangos de degradación más altos que las comunidades que no tienen antecedentes con esos contaminantes orgánicos (Atlas & Bartha, 1988; Leahy & Colvwell, 1990;), sin embargo, la biodegradación de hidrocarburos

presentes en suelos puede verse limitada por la falta de nutrientes (Bundy *et al.*, 2002). La bioestimulación consiste en la incorporación de nutrimentos que mejoren las condiciones del sustrato para la microbiota nativa que tiene la capacidad de responder de forma natural al enriquecimiento mineral cuando se encuentran en condiciones favorables aprovechando el hidrocarburo como fuente de carbono incorporándolo a su metabolismo. Los nutrientes pueden ser naturales o sintéticos, orgánicos o inorgánicos, en algunos casos se añaden enzimas que pueden estimular los procesos de remediación (Adams *et al.*, 2015), además mediante esta aplicación se pueden obtener aceptores de electrones como fósforo, nitrógeno, oxígeno y carbono que permiten aumentar la actividad de los microorganismos degradadores (Perfumo *et al.*, 2007); la bioestimulación también incluye los procesos de aireación, control de pH (el cual debe estar entre 6 y 8), temperatura y humedad la cual debe mantenerse entre el 12-25% para favorecer el crecimiento y proliferación de los microorganismos (Margesin *et al.*, 2001; Mukherjee *et al.*, 2005; ICSS, 2006; Adams *et al.*, 2015).

La degradación de hidrocarburos mediante biorremediación se puede ver limitada por el contacto entre el contaminante y el microorganismo, al respecto la adición de surfactantes o tensioactivos incrementa la tensión interfacial y la partición de fase del compuesto hidrófobo, favoreciendo la degradación del contaminante (Castorena-Cortés *et al.*, 2009). El principal desafío es que los nutrimentos añadidos se encuentren disponibles para los microorganismos y esto dependerá en gran medida del tipo de suelo existente, ya que la adición de nutrimentos puede promover el crecimiento de microorganismos heterótrofos que no realizan la degradación de hidrocarburos generando una competencia por los nutrientes (Adams *et al.*, 2014; Adams *et al.*, 2015). Aunado a esto es importante considerar que la mayoría de los contaminantes orgánicos son mezclas complejas como en el caso del petróleo y que la mayoría de los microorganismos metabolizan solo un rango limitado de los mismos, por lo que en estos casos es necesaria una mezcla de diferentes grupos bacterianos o consorcios para degradar una gama más amplia de hidrocarburos (Bordenave, 2007; Al-Saleh, 2009). Por otra parte la concentración del contaminante influye directamente en la actividad microbiana, una alta concentración puede tener efectos tóxicos en los microorganismos y concentraciones muy bajas pueden impedir la inducción de enzimas de degradación bacteriana (Mukherjee *et al.*, 2005; ICSS, 2006; Adams *et al.*, 2015).

Pese a las limitaciones mencionadas esta técnica se considera eficiente para degradar hidrocarburos totales de petróleo (HTP) (Margesin *et al.*, 2001; Hernández *et al.*, 2003; Olguín *et al.*, 2007; Thompson *et al.*, 2008; Sabate *et al.*, 2009; Vásquez *et al.*, 2010; Devi *et al.*, 2011) alcanzando porcentajes de degradación superiores al 20% en períodos de 30 días (Castorena-Cortés *et al.*, 2009; Devi *et al.*, 2011); y recientemente en la degradación de lodos contaminados con fluidos de fractura hidráulica removiendo por encima del 50% del contaminante en tiempos de 6 a 14 días (Kekacs *et al.*, 2015; Strong *et al.*, 2014).

3.2. Bioaugmentación

La bioaugmentación consiste en adicionar microorganismos al sustrato cuando la microflora autóctona es insuficiente en número, capacidad degradadora o se encuentra estresada por la

alteración del sustrato (Adams *et al.*, 2015), con la finalidad de que realicen la descomposición del contaminante al utilizarlo como fuente de carbono (Volke & Velasco, 2002; Benavides *et al.*, 2006; Pérez & Saval, 2007; Vásquez *et al.*, 2010; Adams *et al.*, 2015); esta técnica aprovecha el hecho de que las bacterias son el grupo microbiano más versátil en cuanto a la biodegradación de hidrocarburos por su crecimiento y metabolismo rápido, plasticidad genética y su adaptabilidad a una gran variedad de ambientes (Pérez *et al.*, 2008; Maldonado-Chávez *et al.*, 2010).

Los microorganismos empleados se pueden obtener directamente de poblaciones naturales (Ortiz *et al.*, 2006), previo a su aplicación se deben de realizar cultivos de enriquecimiento, aislar los microorganismos capaces de utilizar o co-metabolizar el contaminante y reproducirlos hasta obtener una gran cantidad de biomasa (Alexander, 1994; Volke & Velasco, 2002). Estos microorganismos pueden proceder de diferentes fuentes como son las aguas residuales y el estiércol bovino (Devi *et al.*, 2011), y cada microorganismo tiene diferentes actividades enzimáticas y preferencia por la degradación de ciertos compuestos. El éxito de esta técnica se basa en la habilidad de los microorganismos seleccionados para competir con los microorganismos autóctonos en el sitio contaminado, en la estructura del contaminante presente y su disponibilidad, el tamaño de la población microbiana y el ambiente físico (Adams *et al.*, 2015). La bioaumentación y bioestimulación influyen notablemente sobre la degradación de lodos de petróleo (Tabla 3), sin embargo la combinación de ambas técnicas mejora la remoción de estos contaminantes del sustrato (Devi *et al.*, 2011; Adams *et al.*, 2015).

Tabla 3. Técnicas de biorremediación usadas con éxito en sustratos contaminados con hidrocarburos derivados del petróleo.

Técnica	Fuente de Carbono	Concentración inicial de HTP mg kg ⁻¹	% Degradación	Tiempo (días)	Referencia
Bioaumentación	PC	4,200	43	35	Chang <i>et al.</i> , 2011
Bioaumentación	Diesel	16,300	83	120	Fan <i>et al.</i> , 2013
Bioaumentación	LA	765,000	34	30	Devi <i>et al.</i> , 2011
Bioestimulación	HPC	ND	100	20	Hamzah <i>et al.</i> , 2014
Bioestimulación	ALU	ND	79	84	Abioye <i>et al.</i> , 2012
Bioestimulación	LP	334,766	30	15	Castorena-Cortés <i>et al.</i> , 2009
Bioestimulación	LA	765,000	23	30	Devi <i>et al.</i> , 2011

Bioestimulación	LA	765,000	44	30	Devi <i>et al.</i> , 2011
Bioestimulación	FF	250	59	6.5	Kekacs <i>et al.</i> , 2015
Bioestimulación	FF	968	55	14	Strong <i>et al.</i> , 2014
Fitorremediación	ALU	ND	90	180	Agamuthu <i>et al.</i> , 2010
Fitorremediación	P	5,000	63	127	Peng <i>et al.</i> , 2009
Fitorremediación	PS	48,800	35	60	Hutchinson <i>et al.</i> , 2001

PC= Petróleo crudo, HPC= hidrocarburo de petróleo crudo, ALU= aceite lubricante usado, LP=lodo de perforación, LA= lodos de aceite, P= Petróleo, PS= lodos de petróleo, FF= fluidos de fracking, ND= no disponible.

3.3. Fitorremediación

La fitorremediación es una técnica utilizada para la recuperación de suelos contaminados con compuestos orgánicos (Frick *et al.*, 1999, Peña-Castro *et al.*, 2006; Maldonado-Chávez *et al.*, 2010) y elementos potencialmente tóxicos (Raskin *et al.*, 1996; Foroughbakch *et al.*, 2004; Vassilev *et al.*, 2004; Gutiérrez-Espinoza *et al.*, 2011; Ruíz *et al.*, 2013; Sánchez-López *et al.*; 2015; González-Chávez *et al.*, 2015), consiste en utilizar especies vegetales para recuperar de forma biológica el suelo, basándose en la capacidad que tienen de metabolizar o inmovilizar los componentes tóxicos mediante procesos de oxidación metabólica o co-oxidación (Pérez *et al.*, 2002; Gutiérrez-Espinoza *et al.*, 2011). Es una tecnología de bajo costo debido a que utiliza la energía solar como fuente de poder (Carpena & Bernal, 2007; Ruíz *et al.*, 2013); además es limpia y eficiente, ya que no utiliza reactivos químicos peligrosos, no afecta la estructura del suelo y la toxicidad remanente de los suelos recuperados es menor que en suelos tratados con otras tecnologías (Carpena & Bernal, 2007; Peña-Castro *et al.*, 2006; Ruíz *et al.*, 2013). La fitorremediación es efectiva para el tratamiento de contaminantes como metales pesados, metales radioactivos, compuestos orgánicos y compuestos derivados del petróleo presentes en suelo, agua, aire o sedimentos (Delgadillo-López *et al.*, 2011).

En la fitorremediación existe una interacción de la especie vegetal, la microbiota del suelo y la rizosfera y técnicas agronómicas que inactivan o degradan los elementos tóxicos (Fig. 3), transformándolos en compuestos orgánicos inocuos (Cunningham *et al.*, 1996; Pérez *et al.*, 2002; Vassilev *et al.*, 2004; Garbisu *et al.*, 2007; Thompson *et al.*, 2008).

Los mecanismos de fitorremediación se pueden clasificar como rizodegradación, fitoextracción, fitodegradación y fitoestabilización (Van Deuren *et al.*, 1997; Hutchinson *et al.*, 2011). En general el proceso de fitorremediación puede ocurrir de tres formas, en la primera la rizosfera mejora las propiedades físico-químicas de los suelos contaminados al favorecer la aireación e introducción de nutrientes mediante la penetración radicular, favoreciendo la riqueza y diversidad microbiológica; la segunda consiste en la

comunicación directa entre vegetal y microorganismo, en este caso la planta crea una zona favorable para el desarrollo selectivo de los microorganismos degradadores del contaminante, la tercer forma consiste en la degradación del contaminante por la planta mediante la extracción de agua hacia la parte aérea y la reversión del gradiente hidráulico que favorece la inmovilización o degradación del contaminante en la raíz y parte aérea mediante la producción de enzimas vegetales (Peña-Castro *et al.*, 2006).

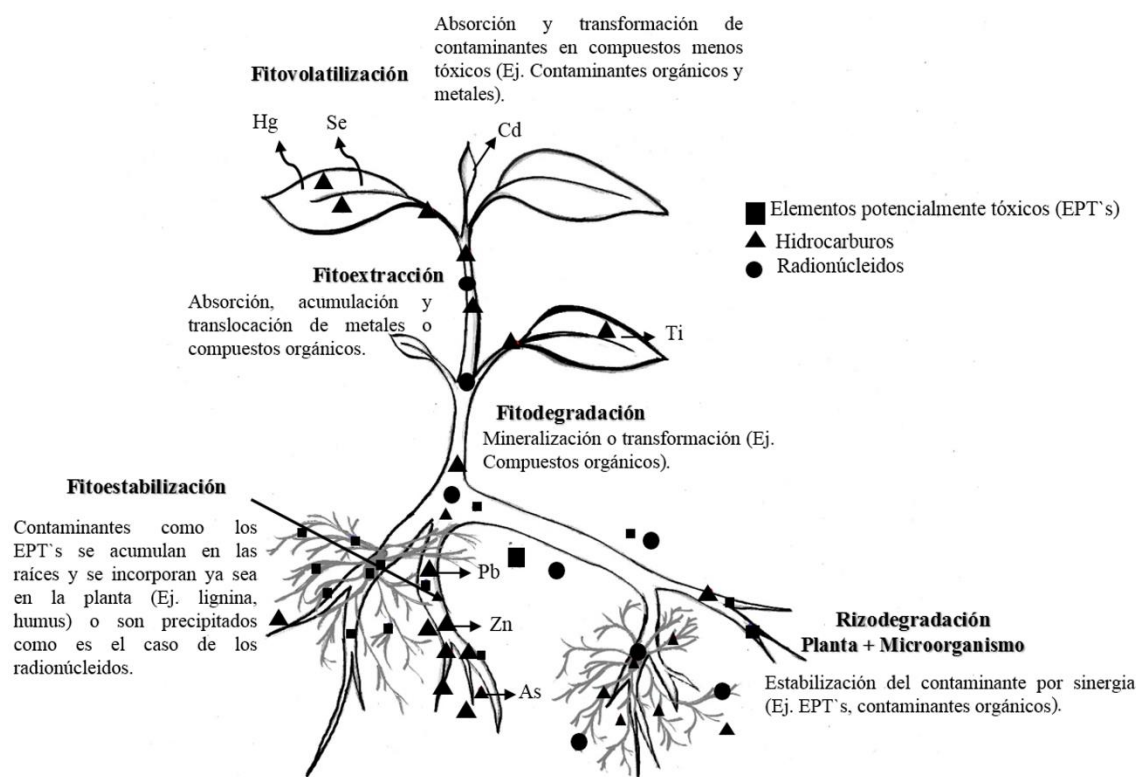


Fig. 3. Principales estrategias en fitorremediación. En el sistema suelo-planta-microorganismo los elementos potencialmente tóxicos (cuadros), hidrocarburos (triángulos) y radionúcleidos (círculos) pueden ser transformados, metabolizados o acumulados en puntos específicos del sistema.

4. TRANSFORMACIÓN DE LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS EN LA BIORREMEDIACIÓN

La biorremediación utiliza los microorganismos para reducir, eliminar, contener o transformar en compuestos inocuos los contaminantes (Adams *et al.*, 2015), mediante la mineralización, transformación o alteración de los mismos (Shannon & Unterman, 1993). Los microorganismos nativos del suelo juegan un rol importante en la biorremediación como agentes bioquímicos que transforman compuestos orgánicos complejos en compuestos inorgánicos simples o en sus constituyentes elementales mediante la mineralización (Adams *et al.*, 2005); al disponer de capacidades metabólicas para adsorber

las partículas del suelo por intercambio iónico, las cuales tienen carga negativa, las bacterias y el suelo pueden mantenerse unidas por enlaces iónicos que envuelven cationes polivalentes (Killham, 1994; Venosa *et al.*, 2001), de tal forma que el proceso de biorremediación produce energía a través de una reacción redox que incluye la respiración y otras funciones biológicas necesarias para el mantenimiento y la reproducción de la célula microbiana, para que esto ocurra es necesario uno o más sistemas que provean una fuente de energía mediante un donador de electrones, un aceptor de electrones y nutrientes. En el proceso de biorremediación se pueden encontrar diferentes microorganismos aceptores de electrones oxígeno, nitrato, manganeso, hierro III, sulfato o un reductor de dióxido de carbono (Adams *et al.*, 2015), mientras que el contaminante se encarga de proveer los electrones.

5. CONCLUSIONES

La explotación de gas natural mediante técnicas no convencionales va en aumento con el paso del tiempo, elevando de igual forma la cantidad de lodo residual del cual a nivel mundial se generaron en 2015 141,500 m³. Las técnicas de biorremediación son una opción para recuperar estos sustratos. En particular la bioestimulación se ha utilizado para biorremediar lodos de perforación, removiendo hasta un 30% de los HTP en un lapso de 15 días y en el caso de lodos y fluidos de perforación, se ha obtenido la remoción de hasta el 59% del carbono orgánico contenido en los fluidos de fractura en tiempos menores a 7 días. Este hecho representa una opción prometedora para el caso de México donde, dadas sus reservas estimadas de gas natural contenido en lutitas, se podrían generar hasta 1.09 x 10⁸ m³ de lodos residuales de fractura hidráulica.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a la Universidad Autónoma de Tamaulipas el apoyo otorgado a A. Maldonado Torres para la realización de una estancia de investigación en la Centro de Investigación en Ciencias Biológicas de la Universidad Autónoma de Tlaxcala.

CONFLICTO DE INTERESES

Los autores declaran que no existe conflicto de intereses.

REFERENCIAS

Abioye O., Agamuthu P. & Abdul-Aziz A. 2012. Biodegradation of used lubricating oil by microbes isolated from pristine soil environment. *Malaysian Journal of Science* 31 (1): 1-7.

- Adams G., Tawari-Fufeyin P. & Igelenyah E. 2014. Bioremediation of spent oil contaminated soils using poultry litter. *Research Journal in Engineering and Applied Sciences* 3 (2): 124-130.
- Adams G., Fufeyin P., Okoro S. & Ehinomen I. 2015. Bioremediation, Biostimulation and Bioaugmentation: A Review. *International Journal of Environmental Bioremediation & Biodegradation* 3 (1): 28-39.
- Adams R., Zavala-Cruz, J. & Morales-García F. 2008. Concentración residual de hidrocarburos en el suelo del trópico II: afectación a la fertilidad y su recuperación. *Interciencia* 33 (7): 483-489.
- Agamuthu P., Abioye O. & Abdul A. 2010. Phytoremediation of soil contaminated with used lubricating oil using *Jatropha curcas*. *Journal of Hazardous Materials* 179 (1): 891-894.
- Alexander M. 1994. *Biodegradation and bioremediation*. Academic Press. USA. pp 302.
- Al-Saleh E., Drobiova H. & Obuekwe C. 2009. Predominant culturable crude oil-degrading bacteria in the coast of Kuwait. *International Biodeterioration & Biodegradation* 63 (4): 400-406.
- Atlas R. & Bartha R. 1988. *Microbial Ecology: Fundamentals and Applications*. Benjamin Cummings. California. USA. pp 533.
- Benavides M., Quintero G., Guevara A., Jaimes C., Gutiérrez S. & Miranda J. 2006. Biorremediación de suelos contaminados con hidrocarburos derivados del petróleo. *NOVA Publicación Científica en Ciencias Biomédicas* 4 (5): 1-116.
- Bewley J., Alexander G. & Webb G. 2001. Ex situ and In situ bioremediation of former oil distribution. *Land Contamination and Reclamation* 9: 1-15.
- Bjørlykke K. 2010. Unconventional hydrocarbons: oil shales, heavy oil, tar sands, shale gas and gas hydrates. In: *Petroleum Geoscience*. Bjørlykke K. Springer. Berlin. Germany. pp 581-590.
- Bordenave M., Goñi-Urriza S., Caumete P. & Duran R. 2007. Effects of heavy fuel on the bacterial community structure of a pristine microbial mat. *Applied and Environmental Microbiology* 73 (19): 6089-6097.
- Bundy J., Paten G. I. & Campbell C. 2002. Microbial communities in different soil types do not converge after diesel contamination. *Applied Microbiology* 92 (2): 276-288.
- Carpaena R. & M. Bernal. 2007. Claves de la fitorremediación: fitotecnologías para la recuperación de suelos. *Ecosistemas* 16 (2): 1-3.
- Castorena-Cortés G., Roldán-Castillo T., Zapata-Peñasco I., Reyes-Ávila J., Quej-Aké L., Marín-Cruz J. & Olguín-Lora P. 2009. Microcosm assays and Taguchi experimental design for treatment of soil sludge containing high concentration of hydrocarbons. *Bioresource Technology* 100 (23): 5671-5677.

- Chang K., Ibrahim D. & Ibrahim C. 2011. A laboratory scale bioremediation of Tapis crude oil contaminated soil by bioaugmentation of *Acinetobacterbaumannii* T30C. *African Journal of Microbiology Research* 5 (18): 2609-2615.
- Chen H., He M., Han B., Li Z. & Li P. 2012. Research of shale gas in China. In: Du W. (Ed). 2012. *Informatics and Management Science I*. Springer. England 259-263 p.
- Chen Z., Osadetz K. & Chen X. 2015. Economic appraisal of shale gas resources, an example from the Horn River shale gas play, Canada. *Petroleum Science* 12 (4): 712-725.
- Cunningham S., Anderson T., Schwab A. & Hsu F. 1996. Phytoremediation of soils contaminated with organic pollutants. *Advances in Agronomy* 56 (4):55-114.
- Delgadillo-López A., González-Ramírez C., Prieto-García F., Villagómez-Ibarra J. & Acevedo-Sandoval O. 2011. Fitorremediación: una alternativa para eliminar la contaminación. *Tropical and Subtropical Agroecosystems* 14 (2): 597-612.
- Devi M., Reddy M., Juwarkar A., Sarma, P. & Mohan S. 2011. Effect of co-culture and nutrients supplementation on bioremediation of crude petroleum sludge. *Clean-Soil, Air, Water* 39 (10): 900-907.
- Environmental Protection Agency. 2015. TENORM: Oil and Gas Production Wastes. In: <http://www.epa.gov/radiation/tenorm-oil-and-gas-production-wastes>
- Fair J. 2014. Radionucléotidos en las aguas Residuales de la Fracturación Hidráulica Manejo de una Mezcla Tóxica. *Salud Pública de México* 56 (4): 408-415.
- Fan M., Xie R. & Qin G. 2014. Bioremediation of petroleum-contaminated soil by a combined system of biostimulation-bioaugmentation with yeast. *Environmental Technology* 35 (4): 391-399.
- Foroughbakhch R., Céspedes A., Alvarado M., Núñez A. & Badii M. 2004. Aspectos ecológicos de los manglares y su potencial como fitorremediadores en el Golfo de México. *Ciencia UANL* 7 (2): 203-208.
- Frick C., Farrell R. & Germida J. 1999. Assessment of phytoremediation as an in situ technique for cleaning oil-contaminated sites. Department of Soil Science University of Saskatchewan. Saskatchewan Canada. pp 88.
- Garbisu C., Becerril M., Epelde L. & Alkorta I. 2007. Bioindicadores de la calidad del suelo: herramienta metodológica para la evaluación de la eficacia de un proceso fitorremediador. *Ecosistemas* 16 (2): 1-6.
- Gonçalves M., Machado S., Marques M. & Vidal D. 2015. Emission of volatile organic compounds and greenhouse gases from the aerobic Bioremediation of soils contaminated with diesel. *Water, Air, Soil Pollution* 226 (1): 50-59.
- González-Chávez M., Sánchez-López A. & Carrillo-González R. 2015. Arsenic concentration in wild plants growing on two mine tailings. *Pharmacognosy Communications* 5 (3):1-11

Gregory K., Vidic R. & Dzombak D. 2011. Global water sustainability: water management challenges associated with the production of shale gas by hydraulic fracturing. *Elements* 7 (3): 181-186.

Ground Water Protection Council and Interstate Oil and Gas Compact Commission (GWPC & IOGCC). 2015. What Chemical are used. Frac Focus Chemical Disclosure Registry. In: fracfocus.org/chemical-use/what-chemical-are-used

Gutiérrez-Espinoza R., Melgoza-Castillo A., Alarcón-Herrera M., Ortega-Gutiérrez J. Prado-Tarango D. & Cedillo-Alcantar M. 2011. Germinación del girasol silvestre (*Helianthus annuus* L.) en presencia de diferentes concentraciones de metales. *Revista Latinoamericana de Biotecnología Ambiental y Algal* 2 (1): 49-56.

Hart W. 2013. Impacto del desarrollo del shale gas en el suministro de líquidos de gas natural y en las materias primas petroquímicas. <http://www.imiq.org/wp-content/uploads/2013/07/IMPACTO-DEL-SHALE-GAS.pdf>

Hamzah A., Chia-Wei P., Pek-Hoon Y. & Nurul H. 2014. Oil Palm Empty Fruit Bunch and Sugarcane Bagasse Enhance the Bioremediation of Soil Artificially Polluted by Crude Oil. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal* 23 (7): 751-762.

Hernández A., Ferrera-Cerrato R. y Rodríguez R. 2003. Bacterias de vida libre fijadoras de nitrógeno atmosférico en rizosfera de frijol contaminada con queroseno. *TERRA Latinoamericana* 21 (1): 81-89.

Hutchinson S., Banks M. & Schwab A. 2001. Phytoremediation at aged petroleum sludge: effect of inorganic fertilizer. *Journal of Environmental Quality* 30 (2): 395-403.

International Centre for Soil and Contaminated Sites (ICSS). 2006. Manual for biological remediation techniques. ICSS at the German Federal Environmental Agency. Dessau Germany 81pp.

International Energy Agency (IEA). 2012. Golden rules for a golden age of gas. *World Energy Outlook Special Report on Unconventional Gas*. IEA. France. pp.143.

International Energy Agency (IEA). 2013. Technically recoverable shale oil and shale gas resources: an assessment of 137 shale formations in 41 countries outside the United States. *World Energy Outlook Special Report on Unconventional Gas*. IEA. U.S.. pp.730.

Jiang, M., Hendrickson, C. T. & VanBriesen, J. M. 2014. Life cycle water consumption and wastewater generation impacts of a Marcellus Shale Gas Well. *Environmental Science and Technology* 48 (1): 1911-1920.

Kekacs, D., Drollete, B. D., Brooker, M., Plata, D. L. & Mouser, P. J. 2015. Aerobic biodegradation of organic compounds in hydraulic fracturing fluids. *Biodegradation* 26 (1): 271-287.

Killham K. 1994. *Soil Ecology*. Cambridge University Press. Cambridge UK. pp.264.

Leahy J. & Colwell R. 1990. Microbial Degradation of Hydrocarbons in the Environment. *Microbial Reviews* 53 (3): 305-315.

- Ma F., Wang Y. & Wang L. 2013. Enhancing shale gas recovery by high temperature supercritical CO₂ flooding. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils* 49 (4): 348-354.
- Maldonado-Chávez E., Rivera-Cruz M., Izquierdo-Reyes F. & Palma-López D. 2010. Efectos de rizosfera, microorganismos y fertilización en la biorremediación y fitorremediación de suelos con petróleos crudo nuevo e intemperizado. *Universidad y Ciencia* 26 (2): 121-136.
- Margesin R. & Schiner F. 2001. Bioremediation (natural attenuation and biostimulation) of diesel-oil-contaminated soil in an alpine glacier skiing area. *Applied Environmental Microbiology* 67 (7): 3127-3133.
- Marín J., Moreno J., Hernández T. & García C., 2006. Bioremediation by composting of heavy oil refinery sludge in semiarid conditions. *Biodegradation* 17 (3): 251–261.
- Moreu E. 2013. Marco jurídico de la extracción de hidrocarburos mediante fractura hidráulica (Fracking). *Revista Catalana de Dret Ambiental* 3 (2): 1-43.
- Moubasher H., Hegazy A., Mohamed N., Moustafa Y., Kabil H. & Hamad A. 2015. Phytoremediation of soils polluted with crude petroleum oil using *Bassia scoparia* and its associated rhizosphere microorganism. *International Biodeterioration and Biodegradation* 98 (3): 113-120.
- Mrayyan B. & Battikhi.M. 2005. Biodegradation of total organic carbon (TOC) in Jordanian petroleum sludge. *Journal of Hazardous Materials* 120(1-3): 127-134.
- Mukherjee A. & Das K. 2005. Correlation between diverse cyclic lipopeptides production and regulation of growth and substrate utilization by *Bacillus subtilis* strains in a particular habitat. *FEMS Microbiology Ecology* 54 (3): 479-489.
- Ning X., Wenxiang W., Pingfang H. & Xiaoping L. 2009. Effects of ultrasound on oily sludge deoling. *Journal of Hazardous Materials* 171 (1): 914-917.
- Olguín E., Hernández M. & Sánchez G. 2007. Contaminación de manglares por hidrocarburos y estrategias de biorremediación, fitorremediación y restauración. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental* 23 (3): 139-154.
- Ortíz I., Sanz J., Dorado M. & Villar S. 2006. Técnicas de recuperación de suelos contaminados. Informe de vigilancia tecnológica. Universidad de Alcalá. Alcalá España. pp 108
- Ouyang W., Liu H., Murygina V., Yu Y., Xiu Z. & Kalyuzhnyi S., 2005. Comparison of bioaugmentation and composting for remediation of oily sludge: a field-scale study in China. *Process Biochemistry* 40 (1): 3763–3768
- Peng S., Zhou Q., Cai Z. & Zhang A. 2009. Phytoremediation of petroleum contaminated soils by *Mirabilis jalapa* L. in a greenhouse plot experiment. *Journal of Hazardous-materials* 168 (2): 1590-1496.
- Peña-Castro J., Barrera-Figueroa B., Ruiz-Medrano R. & Xoconostle-Cazares B. 2006. Bases moleculares de la fitorremediación de hidrocarburos totales del petróleo. *TERRA Latinoamericana* 24 (4): 529-539.

Pérez J., García G. & Esparza F. 2002. Papel ecológico de la flora rizosférica en fitorremediación. *Avance y Perspectiva* 21 (1): 297-300.

Pérez N. & Saval S. 2007. Biorremediación en biopilas a nivel piloto de un suelo contaminado con diesel mediante bioestimulación, bioaumentación y adición de composta vegetal. In: XII Congreso Nacional de Biotecnología y Bioingeniería. UAM-Iztapalapa. México. http://www.smbb.com.mx/congresos%20smbb/morelia07/TRABAJOS/Area_IV/CARTELES/CIV-16.pdf

Pérez R., Camacho M., Gómez J., Avalos A. & Cantero D. 2008. Aislamiento y selección de una cepa bacteriana degradadora de hidrocarburos a partir de suelos contaminados con petróleo. *Revista CENIC. Ciencias Biológicas* 39 (1): 44-51.

Perfumo A., Banat I. Marchant R. & Vezzulli L. 2007. Thermally enhanced approaches for bioremediation of hydrocarbon-contaminated soils. *Chemosphere* 66 (1): 179-184.

Raskin I. 1996. Plant genetic engineering may help with environmental cleanup. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. U.S.A.* 93 (8): 3164-3166.

Rojas-Avelizapa N., Roldán-Carrillo T., Zegarra-Martínez H., Muñoz-Colunga A. & Fernández-Linares L. 2007. A field trial and ex-situ bioremediation of a drilling mud-polluted site. *Chemosphere* 66 (9): 1595-1600.

Ruíz A., Carrillo-González R., González-Chávez M. & Soto R. 2013. Potential of castor oil (*Ricinus communis* L.) for phytoremediation of the mine tailing and oil production. *Journal of Environmental Management* 114 (1): 316-323.

Ryzhov A., Avakyan T., Smolenski E. & Lapidus A. 2012. Dependence of the hydrogen content of oil shale gas on the oil shale gasification conditions. *Doklady Chemistry* 447 (1): 233-237.

Sabate D., Carrillo L. & Audisio M. 2009. Inhibition of *Paenibacillus* larvae and *Ascosphaera apis* by *Bacillus subtilis* isolated from honey bee gut and honey samples. *Research in Microbiology* 160 (3): 193-199.

Sánchez-López A., González-Chávez M., Carrillo-González R., Vangrosveld J. & Díaz-Garduño M. 2015. Wild Flora of mine tailings: perspectives for use in phytoremediation of potentially toxic elements in a semi-arid region in Mexico. *International Journal of Phytoremediation* 17 (5): 476-484.

Secretaría de Energía 2014. Anuario Estadístico Petróleos Mexicanos Prospectiva de Gas Natural y Gas LP 2014-2028. SENER. México. pp 20.

Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT). 2006. NOM-052-SEMARNAT-2006. Norma Oficial Mexicana que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de residuos peligrosos. SEMARNAT. México. pp 32.

Semple K., Reid B. & Fermor T. 2001. Impact of composting strategies on the treatment of soils contaminated with organic pollutants. *Environmental Pollution* 112 (2): 269-283.

Shannon M. & Unterman R. 1993. Evaluating bioremediation: distinguishing fact from fiction. *Annual Review of Microbiology* 47 (1): 715-724.

Strong, L. C., Gould, T., Kasinkas, L., Sadowsky, M. J., Aksan, A. & Wackett, P. 2013. Biodegradation in waters from hydraulic fracturing: chemistry, microbiology and engineering. *Journal of Environmental Engineering* 140 (5): B4013001

Thompson O., Wolf D., Mattice J. & Thoma G. 2008. Influence of nitrogen addition and plant root parameters on phytoremediation of pyrene-contaminated soil. *Water Air Solution Pollution* 189 (1-4): 37-47

U.S. Energy Information Administration. 2013. Technically recoverable shale oil and shale gas resources: an assessment of 137 shale formations in 41 countries outside the United States. U.S. Energy Information Administration. U.S.S. pp. 730 <https://www.eia.gov/analysis/studies/worldshalegas/>

USEPA 2012. Mine Waste Technology Program. Project 12: sulfate reducing bacteria reactive wall demonstration. Final Report. In: <http://www.epa.gov/ORD/NRMRL/std/mtb/mtbdocs/actiiproj12.pdf>; 2002.

Van Deuren J., Wang Z. & Ledbetter J. 1997. Remediation Technologies Screening Matrix and Reference Guide. Technology Innovation. EPA. In: <http://www.epa.gov/tio/remed.htm>.

Vásquez M., Guerrero J. & Quintero A. 2010. Biorremediación de lodos contaminados con aceites lubricantes usados. *Revista Colombiana de Biotecnología* 12 (1): 141-157.

Vassilev A., Schwitzguébel J., Thewya T., Van der Lelie D. & Vangronsveld J. 2004. The use of plants for remediation of metal-contaminated soils. *The Scientific World Journal* 4 (1): 9-34

Venosa A., Lee K., Suidan M., Garcia-Blanco S., Cobanli S., Moteleb M., Haines J., Tremblay G. & Hazelwood M. 2002. Bioremediation and biorestitution of a crude oil contaminated freshwater wetland on the St. Lawrence River. *Bioremediation Journal* 6 (3): 261-281.

Volke T. & J. Velasco. 2002. Tecnologías de remediación para suelos contaminados. INE-SEMARNAT. México. pp 62.

Wang W., Yao J., Sun H. & Song W. 2015. Influence of gas transport mechanism of the productivity of multi-stage fractured horizontal wells in shale gas reservoirs. *Petroleum Sciences* 12 (4): 664-673.

Wei M., Duan Y., Fang Q., Wang R., Yu B. and Yu C. 2013. Mechanism model for shale gas transport considering diffusion, adsorption/desorption and Darcy flow. *Journal Center South University* 20: 1928-1937.

Wheeler D., MacGregor M., Atherton F., Christmas K., Dalton S., Dusseault M., Gagnon G., Hayes B., MacIntosh C., Mauro I. & Ritcey R. 2015. Hydraulic fracturing-integrating public participation with an independent review of the risks and benefits. *Energy Policy* 85 (1): 299-308.

Zagrean C. 2002. Oil Exploration and Production Wastes Initiative. Department of Toxic Substances Control Hazardous Waste Management Program Statewide Compliance Division. USA. pp 55.

Zhang X., Sun Y. & Duncan I. 2016. Shale gas wastewater management under uncertainty. *Journal of Environmental Management* 165 (1): 188-198.